

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-286471

(43)Date of publication of application : 24.11.1988

(51)Int.Cl.

C09D 3/80  
E04F 15/12  
// C08F220/04  
C08F220/56  
C08L 57/04

(21)Application number : 62-120220

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 19.05.1987

(72)Inventor : TAKAMI HIDEO  
KAWAHASHI NOBUO  
TADENUMA HIROSHI

## (54) LUSTER COMPOSITION FOR FLOOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition suitable for homogeneous tiles of vinyl chloride type or for dry care system, having excellent adhesivity, durability, dust resistance and proper gloss, by copolymerizing an amide monomer with an ethylene unsaturated carboxylic acid in a specific ratio.

CONSTITUTION: The aimed high-quality composition which is obtained by polymerizing (A) 75W98wt.% monomer [e.g. one consisting of 20W95wt.% acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester and 0W8wt.% styrene] with 2W25wt.% sum of (B) ethylenic unsaturated carboxylic acid and (C) acrylamide and/or methacrylamide in the ratio of the component B/C of 0.20/0.80W0.95/0.05 and has 20W80° C glass transition temperature, 0.05W0.25µ average particle diameter range, 80,000W350,000 weight-average molecular weight and balanced resistance, adhesivity, dust resistance and gloss.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## English Translation of JP63-286471A

## \* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by CROSS LANGUAGE CO. LTD. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
  3. The drawings are not translated.
- 

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. In the following (b) (c) and inter-polymerization are possible, 2-25 % by weight is included as sum total of acrylamide and methacrylamide with 75-98 monomeric substance % by weight and (b) ethylene system unsaturated carboxylic acid (c) (a), the copolymer that it polymerizes, and it is,  
gloss composition for beds,  
wherein and (b)  $\mu$ , weight average molecular weight contain the copolymer emulsion which is 80,000-350,000 20-80 degrees Celsius, average particle diameter extent 0.05-0.25 0.20/0.80-0.95/0.05, glass transformation temperature weight ratio [(b) / (c)] with component with component (c), and it is.
2. Said copolymer is 80-95 monomeric substance % by weight, floor business gloss composition as claimed in claims Clause 1 that copolymerization does 3-13 ethylene system unsaturated carboxylic acid % by weight and (c) acrylamide and 2-7 methacrylamide % by weight (b), and it is (a).
3. Said (a) monomeric substance is floor business gloss composition as claimed in claims Clause 1 that is 80-95 % by weight of the whole copolymer from acrylate and 20-95 methacrylate % by weight, 0-80 styrene % by weight and 0-30 other monomer % by weight.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

## a [Industrial Application Field]

The present invention relates to the floor business gloss composition which can be applied to various floor covering materials that particular monomeric substance component uses copolymer emulsion made inter-polymerization, and it is.

## b [Prior Art]

The mainstream of a floor covering material is a vinyl-asbestos tile conventionally, and there is overwhelmingly many, and, therefore, most of suffer from floor business gloss composition with a thing for a vinyl-asbestos tile in comparison with other tiles.

However,

A soft feeling in walk, fashionableness, a sense of quality increase vinyl chloride series homo zinnia-style, cushion floor to exception, even if it is watched in the future again, it will seem that it suddenly lengthens in future.

On the other hand,

The dry care system which measured labor saving for a vinyl-asbestos tile is increased slowly.

Gloss composition for beds for conventional vinyl asbestos applies different vinyl chloride series homo zinnia style of material, pad floor and dry contact care system [floor business gloss composition, if it is stained, バフイング is done with a high speed buff machine, and it is washed, shortcoming to be inferior to maintenance manner] which applied floor business gloss composition in spray at the same time in adhesion, durability, dust adhesion to require resistance was had.

Problem] which c [invention is going to solve

If the present invention should solve the weak point, and gloss composition use emulsification copolymer for beds is prepared as a result of research zealously, it was hit, and other monomer and copolymerization did amide monomer and ethylene system unsaturated carboxylic acid at the rate of specify.

Copolymer emulsion having particular behavior is used.

Floor business gloss composition this copolymer emulsion is contained, and to become finds a thing having gloss adhesion, durability, dust characteristics resistance balance in vinyl chloride homo zinnia style, pad floor, a dry contact care system and is moderate, this finding was based on, and the present invention became finish.

d [Means to solve the Problems]

As for the present invention, the following (b) (c) and inter-polymerization are possible, 2-25 % by weight is included as sum total of acrylamide and methacrylamide with 75-98 monomeric substance % by weight and (b) ethylene system unsaturated carboxylic acid (c) (a), it is the copolymer that it polymerizes, and it is, and and (b), constituent, (c), weight ratio  $[(b) / (c)]$  0.20/0.80-0.95/0.05 provide floor business gloss composition including 20-80 degrees Celsius, average particle diameter extent 0.05-0.25 contain the copolymer emulsion that  $\mu$ , weight average molecular weight are 80,000-350,000, and glass transformation temperature suffering.) with constituent

As follows,

The present invention is explained in detail.

(b)

For example, dicarboxylic acid such as acrylic acid, monocarboxylic acid such as methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid is nominated for an ethylene system unsaturated carboxylic acid monomeric substance, methacrylic acid, use of acrylic acid are particularly desirable among these.

Or, as for these (b) ethylene system unsaturated carboxylic acid monomeric substances,

one kind can use more than two kinds together alone.

Of the present invention, acrylamide and methacrylamide are used as component (c).

As the monomeric substance that the inter-polymerization which is component (a) is possible of the present invention, it is aromatic vinyl compound such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyltoluene, para methylstyrene:

Alkyl ester of methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, two acrylic acid - ethylhexyl, methyl methacrylate, two - hydroxy ethylacrylate, acrylic acid such as two - hydroxyethyl methacrylate or methacrylic acid, butadiene, isoprene, two 1,3- - chloro - butadiene, one 1,3- - chloro - butadiene, aliphatic conjugation diene system, acrylonitrile, vinyl cyanogen compound such as meta acrylonitrile, chloroethylene, vinylidene chloride, vinyl butanone, vinylmethylether, vinyl acetate, formic acid vinyl, allyl acetate, meta allyl acetate, acrylamide, methacrylamide, N- methylolacrylamide, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, equal, is included.

These can be used together more than kind or two kinds.

Alkyl acrylate ester 60-100 are 0-40 monomer (except but, (b) component (c) component) % by weight which are % by weight, other copolymerization possibility among component for preferred monomeric substance composition achieving component (a) (meta) (a).

It is 1-12 for preferred carbon number of an alkyl group of alkyl acrylate ester (meta).

In addition, a preferred thing is aromatic vinyl compound and vinyl cyanide chemical agent as other inter-polymerization possibility monomeric substances.

Because when copolymer emulsion of this (a) component is used, superior object of the invention and floor business gloss composition doing are provided, preferred.

Of the present invention, preferably, as for component used amount 75-98, % by weight is 80-95 % by weight (a), and preferably preferably, as for total weight 2-25 of component, in 5-20 % by weight and (b) constituent / (c) constituent = 0.2-0.8-0.95/0.05 (weight ratio) are 0.4-0.6-0.85/0.15 % by weight with component (c) (b) (weight ratio).

Because when total weight 2 of component is less than % by weight with component (c) (b), water resistance of floor business gloss composition falls when 25 on the other hand % by weight is gone over without object of the invention and effect doing being provided, it is unfavorable.

It is inferior to adhesion of floor business gloss composition about weight ratio rate of component / (c) component (b) when component 0.2 are under (b), when on the other hand 0.95 are exceeded, water resistance of floor business gloss composition, durability, coating characteristics are inferior.

In addition,

In the present invention, (a), as for the (b), the combination that component is favorable (c), 80-95 component % by weight is 3-13 component % by weight and (c) 2-7 constituent % by weight (b) (a).

In addition,

Composition of component is acrylate and 20-95 methacrylate % by weight, 0-80 styrene % by weight, 0-30 other monomeric substance % by weight (a), and it is desirable that ratio 80-95 of the whole copolymer are % by weight.

20-80 degrees Celsius are preferable, and glass transformation temperature (Tg) of copolymer in copolymer emulsion is 25-70 degrees Celsius.

When Tg is under 20 degrees Celsius, it is inferior to fastness properties of gloss composition for beds, dust characteristics resistance, when Tg exceeds 80 degrees Celsius, adhesion is inferior.

It is demanded by manner to establish in calculation from constitution ratio of Tg of polymer of the monomeric substance that 於る Tg builds copolymer on the present invention and each monomer.

Preferably it is 0.06-0.2  $\mu$ , and, as for the average particle diameter of copolymer in copolymer emulsion, viscosity of floor business gloss composition rises 0.05-0.25  $\mu$  when it is under 0.05  $\mu$ , because coating characteristics fall, it is unfavorable.

In addition,

When 0.25  $\mu$  is surpassed, a powder ring of film of coating is easy to become generate, because adhesion, fastness properties, water resistance, 造膜性, gloss characteristics are inferior, it is unfavorable.

The average particle diameter measured by nanosizer made by the Chemical Society of Japan airplane.

In addition,

Preferably weight average molecular weight 80,000-350,000 of copolymer in copolymer emulsion are 100,000-300,000, and durability is inferior when it is under 80,000, because when 350,000 are exceeded, adhesion, durability, water resistance, 造膜性, gloss characteristics are inferior, it is unfavorable.

It is unfavorable in fastness properties, water resistance, 造膜性, gloss characteristics being inferior.

In addition,

Weight average molecular weight (Mw) was made in American Waters Corporation, and 150 type liquid chromatography, a column used a product made in Orient soda Co., Ltd., H type, and it was measured.

Provided molecular weight is polystyrene conversion.

For polymerization manner of copolymer emulsion of the present invention, emulsion polymerization manner is preferable.

It shows below about emulsion polymerization manner.

For example, one kind or two kinds of above of normal emulsion polymerization business emulsifying agent such as nonionic emulsifying agent such as bamboo pipe-stem Lil sulfuric acid soda, dodecyl benzene sulfonic acid soda, anionic emulsifying agent such as alkyl allyl polyether sulfate or polio Kishi nonyl phenyl ether, oxyethylene - oxypropylene copolymer

is selected appropriately, and it can be used as the emulsifying agent which emulsion polymerization is dealt with, and is used.

Water-soluble initiator is preferable, and, for example, as polymerization initiator, there is the redox system catalyst which put ammonium persulfate, potassium persulfate, radical generants such as persulfate or hydrogen peroxide such as sodium persulfate or reducing agent such as ascorbic acid, sulfite together for such a polymerization initiator.

For chain transfer agent, octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, n-hexadecyl mercaptan, n-tetradecyl mercaptan, mercaptan, tetraethylthiuram sulfide such as tert-tetradecyl mercaptan, carbon tet, ethylene bromide are given.

Or these chain transfer agent puts more than two kinds together alone, and it can be used.

Even collective adjunction, dissection adjunction or which manner of continuous addition does not interfere for operation.

In this way,

When floor business gloss composition business copolymer emulsion having the character that combined ethylene system unsaturated carboxylic acid with an amide system monomer in the present invention usually produces floor business gloss composition, is mixed with used other constituent, and the superior floor business gloss composition which balance was able to take in adhesion, durability, dust characteristics resistance and gloss in vinyl chloride series homo zinnia style, pad floor and a dry contact care system (maintenance manner) is given.

For the other component which are usually used, paraffin, Montand, waxes such as polyethylene wax, diethylene glycol thing ethyl (リベリング agent doing methyl ether, film formation auxiliary such as butylcellosolve, rosin property modification maleic resin, alkali soluble resins such as styrene-maleic resin or fluorine system surface active agent with a master is given.)

In addition, there is the retaining shield which uses antistat to raise the dust nature resistance more.

In addition,

It is similar, filler, dispersing agent (sodium polyacrylate, polyacrylic acid ammonium, sodium hexametaphosphate salt, potassium pyrophosphate salt), thickener (for example, hydroxyethyl cellulose, high molecular weight sodium polyacrylate), plasticizing material (for example, DOP, DBP, epoxidation fatty acid ester), auxiliary (n-propyl alcohol, ethyl Cellosolve, carbitol, ethylene glycol, diethylene glycol), curing agent (melamine-Formalin system resin, glyoxal system resin, an epoxy system compound, inorganic metallic complex, aziridine system chemical agent), equal, it is put together and is preferable as aimed combination of each field of application.

It is provided easily or it makes, for example, dissolve zinc, Zr, magnesium, copper, ferrum, cobalt, nickel, polyvalent metal such as calcium or these oxide salt in acid such as carbonic acid, formic acid, glutamic acid, oxalic acid for a polyvalent metal compound or by preparing

aqueous solution of salt of these acid and polyvalent metal to pH 7-11 by ammonia, amine, the thing that it was in form of metal ion again can be included.

Preferred adjunction quantity of this polyvalent metal compound is 0.3-20 % by weight for % by weight of copolymer emulsion.

Next,

It is shown to that example of invention.

In addition,

In an example, department and % are part by weight and % by weight respectively.

e example 1

Manufacturing] of copolymer emulsion for gloss composition for [beds

100 parts of aqua, dodecyl benzene sulfonic acid soda 0.3 parts, persulfuric acid soda 0.5 parts are taught thermometer agitator, drip Rohto, a gas introduction tube and a product made in glass reaction vessel comprising reflux condenser, after nitrogen substituted for a container, it was heated in water bath.

After 液温 reached 60 degrees Celsius, three hours were lasted for, and continuous drip did the mixture which emulsified a monomeric substance shown to in A of table 1 in reaction temperature of 80 degrees Celsius, and copolymer emulsion A of solid content 40% was got.

Tg of this emulsion polymer A was 30 degrees Celsius.

Fluent does the monomeric substance as shown in table 1, copolymer emulsion A - F shown in table 1 that polymerized by similar manner, E - gnu were got.

Manufacturing process] of gloss composition for [beds

Copolymer emulsion A - F provided by the above, E - gnu were used, and floor business gloss composition was prepared in combination prescription equal to or less than.

80 parts of copolymer emulsion (it is adjusted to solid content 20%)

It is five parts of adjustment) to alkali soluble resin \*① (solid content 20%

It is 15 parts of adjustment) to wax emulsion \*② (solid content 20%

It is two parts of adjustment) to fluorine system surface-tension modifier \*③ (solid content 1%

Four parts of carbitol (it is adjusted to solid content 30%)

0.5 parts antistat \*④

Water \*⑤ fluent

Annotation \*① デュレツ 19,788 (a product made in Sumitomo デュレツ company)

Annotation \*② high tech E-4BWAX (a product made in Toho chemistry company)

Annotation \*③ FC-129 (a product made in Sumitomo 3M Corporation)

Annotation \*④ エマルゲン 404 (a product made in Kao atlas company)

The quantity which is necessary for annotation \*⑤ solid content 18% adjustment

Estimate manner] of gloss composition for [beds

A property of gloss composition for beds was measured by the next manner.

A floor covering material is vinyl chloride series homozinnia style.

## ☆ gloss

Coating does three times of gloss composition for beds, and 60 degrees Celsius specularly reflected light swamp is measured in glossmeter

## ☆ wet-on-wet coating characteristics

A surface state when a wet-on-wet coating was done every 30 minutes is evaluated.

The thing which does film of coating in ◎ complete

○ non-film of coating part is a thing of less than or equal to 20%

The thing which does not quite do × of film of coating

## ☆ adhesion

Gloss composition for beds is applied, thereupon, cling, and it is pulled at an angle of 90° as against painted surface, and adhesive tape is torn off after 1st, a tile and adherence condition of coat are judged.

The thing which adheres to ◎ complete

○ Hough re-part is a thing of less than or equal to 20%

The × almost Hough re-thing which is considered to be

## ☆ discharge characteristics

Exfoliation condition after having done dipping to normal burble liquid for 20 minutes of Japanese floor polish industry bylaws of a society case is judged.

The thing which exfoliated in ◎ complete

The thing which exfoliated more than ○ 50%

The most of × thing which does not exfoliate

## ☆ water resistance

It is judged to be by manner of Japanese floor polish industry standard.

The thing which does not quite do ◎ of albinism

The thing which it is watched for the whole ○, and do white crazing

The thing which × was remarkable, and did albinism

## ☆ fastness properties

The white color tile which applied gloss composition for beds is judged with ordinary temperature from fouling to bond to in a heel piece of shoes after test with shoes machine after desiccation, with a thing of a wound on 1st.

A black dirt of a heel of most of ◎ shoes does not stick

The ○ few gets a black dirt of a heel of shoes

A black dirt of a heel of shoes sticks to a × whole area

## ☆ dirt characteristics resistance

About 208 carbon papers and a sponge piece and a tile are put, and, in box of 25\*35\*15cm, a concussion is done for about 1 minute, it is judged by adhesion dimension of carbon paper.

◎ hardly bonds

The ○ few is bonded to

A × whole area is bonded to

Example 1 to 7 and the consequence that evaluated comparative example 1-10 are shown to table 2.

Example 1 to 7 changed monomeric substance composition used with the present invention in a range of the present invention, there are ratio of ethylene system unsaturated carboxylic acid of the whole provided copolymer emulsion and (meta) acrylamide, total weight, Tg, all the particle diameter in a limit of the present invention, this copolymer emulsion was used in floor business gloss composition.

Example 1 to 2 changed ethylene system unsaturated carboxylic acid and (meta) acrylamide, a  $\phi$  kind, and the superior physical property which balance was able to take in all physical property so that it is found from table 2 even if it is put together of MAA/MAM, AA/AAM which is shown.

Example 3 to 4 is the case that divided Tg into high Tg and low Tg, and fastness properties is very preferable, and adhesion is preferable at all, and Tg60 °C shows balanced characteristic to Tg10 °C in other physical property.

Example five or six changed ethylene system unsaturated carboxylic acid and (meta) proportion of acrylamide, both retaining shields are resembled, the superior physical property which balance was able to take in all physical properties is shown.

Example 7 uses copolymer emulsion of example 1, with a thing evaluated in a vinyl-asbestos tile, it is compared with in example 1, although water resistance, coating suitability are inferior slightly, other physical property shows approximately similar physical property.

In contrast

When comparative example 1-10 used copolymer emulsion beyond the four corners of the present invention for gloss composition for beds.

Fastness properties, adhesion, dirt characteristics resistance are bad, and comparative example one or two show low level to other physical property so that it was assumed that Tg is out of extent of the present invention, and it is found from table 2.

It is example using ethylene system unsaturated carboxylic acid and the copolymer emulsion which assumed a total weight of acrylamide and proportion the extent outside of the present invention (meta), and durability, adhesion, removal characteristics, water resistance are bad, and comparative example three or four show low level to other physical property.

It is the example which did not use acrylamide (meta) of the present invention, and comparative example 5 is inferior in the durability.

Comparative example 6 is the example which introduced cross-linkable monomer in substitution for acrylamide (meta), and fastness properties, adhesion, discharge characteristics are inferior.

It is example of copolymer emulsion using N-methylolacrylamide, and comparative example 7 is inferior in fastness properties, adhesion, removal characteristics replacing with acrylamide (meta).

Comparative example 8, 9 are the example which assumed weight average molecular weight the

extent outside of the present invention, and fastness properties is inferior with comparative example 8, with comparative example 9, durability, adhesion, water resistance are inferior.

Comparative example 10 is the example which assumed an average particle diameter the extent outside of the present invention, and fastness properties, adhesion, water resistance, gloss characteristics are inferior.

f [Effects of the Invention]

Floor business gloss composition copolymer emulsion of the present invention is contained, and to become compares with a conventional thing, it can be superior to adhesion, durability, dirt characteristics resistance, the gloss which, even more particularly, is moderate is had, as vinyl chloride series homo zinnia style business and dry contact care system business, it is high floor business gloss composition of balanced level.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-286471

|                       |       |           |                       |
|-----------------------|-------|-----------|-----------------------|
| ⑤Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | ④公開 昭和63年(1988)11月24日 |
| C 09 D 3/80           | P F W | 7224-4J   |                       |
| E 04 F 15/12          |       | A-7130-2E |                       |
| // C 08 F 220/04      | M L U | 8620-4J   |                       |
| 220/56                |       |           |                       |
| C 08 L 57/04          | L M K | 7019-4J   | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁) |

⑬発明の名称 床用光沢組成物

⑭特 願 昭62-120220

⑮出 願 昭62(1987)5月19日

⑯発明者 高 見 秀 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
 ⑯発明者 川 橋 信 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
 ⑯発明者 夢 沼 博 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
 ⑰出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
 ⑱代 理 人 弁理士 山下 穰平

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

床用光沢組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記の(b)(c)と共重合可能な(a)単量体75～98重量%及び(b)エチレン系不飽和カルボン酸と(c)アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの合計として2～25重量%を含み、重合してなる共重合体であって、かつ(b)成分と(c)成分との重量比[(b)/(c)]が0.20/0.80～0.95/0.05、ガラス転移温度が20～80℃、平均粒子径範囲が0.05～0.25μ、重量平均分子量が80,000～350,000である共重合体エマルジョンを含有してなることを特徴とする床用光沢組成物。

(2) 前記共重合体が、(a)単量体80～95重量%、(b)エチレン系不飽和カルボン酸3～13重量%及び(c)アクリルアミド及び／又はメタクリルアミド2～7重量%を共重合してなる特許請求の範囲第1項記載の床用光沢組成物。

(3) 前記(a)単量体が、アクリル酸エステル及び

／又はメタクリル酸エステル20～95重量%、ステレン0～80重量%及びその他の単量体0～30重量%からなり、共重合体中の80～95重量%である特許請求の範囲第1項記載の床用光沢組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## a. [産業上の利用分野]

本発明は特定の単量体成分が共重合された共重合体エマルジョンを用いて成る各種の床材に適用できる床用光沢組成物に関するものである。

## b. [従来の技術]

従来、床材の主流はビニルアスベストタイルであり、他のタイルに比べ圧倒的に多く、従って床用光沢組成物もほとんどがビニルアスベストタイルを対象としたものとなっている。しかし、歩行時のソフト感、ファッション性、高級感などにより徐々に塩ビ系ホモジニアスタイル、クッションフロアが増加してきており、又将来的に見ても今後、急激に伸びると思われる。一方ビニルアスベストタイルを対象として省力化をはかったドラ

イケアシステムも徐々に増加しつつある。

従来のビニルアスベストを対象とした床用光沢組成物は、素材の異なる塩ビ系ホモジニアスタイル、クッションフロー、及びドライケアシステム〔床用光沢組成物を塗布し、汚れたら高速バフマシンにてバフイングして洗浄し、同時にスプレーにて床用光沢組成物を塗布するメンテナンス方法〕等に要求される密着性、耐久性、耐ホコリ付着性において劣るという欠点を有していた。

○〔発明が解決しようとする問題〕

本発明は前記欠点を解決すべく鋭意研究の結果、床用光沢組成物用乳化共重合体を調製するに当って、アミド単量体とエチレン系不飽和カルボン酸を特定の割合でその他の単量体と共重合した、特定の性状を有する共重合体エマルジョンを使用するものである。この共重合体エマルジョンを含有してなる床用光沢組成物が、塩ビホモジニアスタイル、クッションフロー、ドライケアシステム等において、密着性、耐久性、耐ホコリ性がパランスし、かつ適度の光沢を有することを見いだし、

以下、本発明について詳細に説明する。

(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのジカルボン酸等が挙げられ、これらのうちメタクリル酸、アクリル酸の使用が特に好ましい。これらの(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

本発明の(c)成分としてはアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いる。

本発明の(a)成分である共重合可能な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、

この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

d〔問題を解決するための手段〕

本発明は下記の(b)(c)と共重合可能な(a)単量体75～98重量%及び(b)エチレン系不飽和カルボン酸と(c)アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの合計として2～25重量%を含み、重合してなる共重合体であって、かつ(b)成分と(c)成分との重量比〔(b)/(c)〕が0.20/0.80～0.95/0.05、ガラス転移温度が20～80℃、平均粒子径範囲が0.05～0.25 $\mu$ 、重量平均分子量が80,000～350,000である共重合体エマルジョンを含有してなることを特徴とする床用光沢組成物を提供するものである。

メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルエステル類、ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン、1-クロル-1,3-ブタジエン等脂肪族共役ジエン化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、ヤ酸ビニル、アリルアセテート、メタアリルアセテート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、などが含まれる。

これらは、一種または、二種以上併用することができる。

(a)成分を達成する好ましい単量体組成としては(a)成分中、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが60～100重量%、他の共重合可能な単量体(但し(b)成分(c)成分を除く)0～40重量%であ

る。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の好ましい炭素数としては1~12である。又その他の共重合可能単量体として好ましいものは芳香族ビニル化合物及び／又はシアン化ビニル化合物である。この(a)成分の共重合体エマルジョンを使用すると一段と優れた本発明の目的とする床用光沢組成物が得られるので好ましい。

本発明の(a)成分使用量は75~98重量%、好ましくは80~95重量%であり、(b)成分と(c)成分の合計量は2~25重量%、好ましくは5~20重量%でかつ(b)成分／(c)成分=0.2~0.8~0.95／0.05(重量比)、好ましくは0.4~0.6~0.85／0.15(重量比)である。(b)成分と(c)成分の合計量が2重量%未満であると、本発明の目的とする効果が得られず一方25重量%を超えると床用光沢組成物の耐水性が低下するので好ましくない。(b)成分／(c)成分の重量比率については(b)成分が0.2未満であると床用光沢組成物の密着性に劣り、一方0.95を超えると床用光沢組成物の耐水性、

粘度が高くなり、塗工性が低下するので好ましくない。又、0.25 $\mu$ を超えると塗膜のパウダリングが起り易くなり、密着性、耐久性、耐水性、造膜性、光沢性が劣るので好ましくない。平均粒子径は日化機製のナノサイザーにより測定したものである。また、共重合体エマルジョン中の共重合体の重量平均分子量は80,000~350,000、好ましくは100,000~300,000であり、80,000未満であると耐久性が劣り、350,000を超えると密着性、耐久性、耐水性、造膜性、光沢性が劣るので好ましくない。耐久性、耐水性、造膜性、光沢性が劣るので好ましくない。

尚、重量平均分子量(Mw)は、米国ウォーターズ社製、150型液体クロマトグラフィー、カラムは東洋ソーダ(株)製、Hタイプを用いて測定した。得られた分子量は、ポリスチレン換算である。

本発明の共重合体エマルジョンの重合方法としては、乳化重合方法が好ましい。以下に乳化重合方法について示す。

乳化重合に当って用いられる乳化剤としては、

耐久性、塗工性が劣る。

また、本発明において、(a)、(b)、(c)成分の好ましい組合せは、(a)成分80~95重量%、(b)成分3~13重量%及び(c)成分2~7重量%である。また、(a)成分の組成がアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル20~95重量%、スチレン0~80重量%、その他の単量体0~30重量%であり、共重合体中の比率が80~95重量%であることが好ましい。

共重合体エマルジョン中の共重合体のガラス転移温度(Tg)は20~80℃、好ましくは25~70℃である。Tgが20℃未満であると床用光沢組成物の耐久性、耐ホコリ性に劣り、Tgが80℃を超えると密着性が劣る。本発明に於るTgは、共重合体を構成する単量体の重合体のTg及び各単量体の構成比率から計算で定める方法により求めたものである。

共重合体エマルジョン中の共重合体の平均粒子径は、0.05~0.25 $\mu$ 、好ましくは0.06~0.2 $\mu$ であり、0.05 $\mu$ 未満であると床用光沢組成物の

例えばラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルアリルポリエーテル硫酸塩等の陰イオン性乳化剤あるいはポリオキシニルフェニルエーテル、オキシエチレン-オキシプロピレン共重合体等の非イオン性乳化剤等の通常の乳化重合用乳化剤の1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。

重合開始剤としては、水溶性の開始剤が好ましく、このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類や過酸化水素等のラジカル発生剤、あるいはアスコルビン酸、亜硫酸塩類等の還元剤を組み合わせたレドックス系触媒がある。

連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、tert-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は単独

または二種以上を組合わせて使用することができる。使用方法としては一括添加、分割添加、または連続添加のいずれの方法でも差支えない。

このようにして本発明においてエチレン系不飽和カルボン酸とアミド系単量体を組み合わせた特徴をもつ床用光沢組成物用共重合体エマルジョンは、通常床用光沢組成物を製造する際用いられる他の成分と混合されて、塩ビ系ホモジニアスタイル、クッションフロアー及びドライケアシステム（メンテナンス方法）において密着性、耐久性、耐ホコリ性および光沢においてバランスのとれた優れた床用光沢組成物を与える。

通常、用いられる他の成分としては、パラフィン、モンタン、ポリエチレンワックス等のワックス類、ジエチレングリコールモノエチル（メチル）エーテル、ブチルセロソルブ等の成膜助剤ロジン変性マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂等のアルカリ可溶性樹脂、あるいはフッ素系界面活性剤を主とするレベリング剤等があげられる。

又、耐ホコリ性をさらに高めるために帯電防止

によりpH7～11に調整することによって容易に得られるものであり、また金属イオンの形になったものをも含めることができる。

この多価金属化合物の好ましい添加量は、共重合体エマルジョンの重量%に対し、0.3～20重量%である。

次に発明の実施例を示す。なお実施例中、部および%はそれぞれ重量部および重量%である。

#### ・ 実施例1

##### 〔床用光沢組成物用共重合体エマルジョンの製造〕

温度計攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3部、過硫酸ソーダ0.5部を仕込み、器内を窒素置換したのち湯浴中で加熱した。液温が60℃に達した後、第1表のAに示した単量体を乳化した混合物を3時間にわたり80℃の反応温度で連続滴下して固形分40%の共重合体エマルジョンAを得た。

この乳化重合体Aの $T_g$ は30℃であった。上記の単量体を第一表に示す如く変量し、同様な方法

剤を用いるケースもある。

その他に、充填剤、分散剤（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム塩、ピロリン酸カリウム塩）、増粘剤（例えばヒドロキシエチルセルロース、高分子量ポリアクリル酸ナトリウム）、可塑剤（例えばDOP、DBP、エポキシ化脂肪酸エステル）、助剤（ $\gamma$ -プロピルアルコール、エチルセルソルブ、カルピトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール）、硬化剤（メラミン-ホルマリン系樹脂、グリオキサール系樹脂、エポキシ系化合物、無機金属錯体、アジリジン系化合物）、などを組み合わせて、各用途の目的とする配合としてよい。

多価金属化合物としては、例えば亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、銅、鉄、コバルト、ニッケル、カルシウムなどの多価金属あるいはこれらの酸化物塩類を炭酸、ヤ酸、グルタミン酸、シュウ酸等の酸に溶解させるか、あるいはこれらの酸と多価金属の塩の水溶液をアンモニア、アミンな

で重合を行ない第1表に示す共重合体エマルジョンA～F、I～Nを得た。

##### 〔床用光沢組成物の製造法〕

上記にて得られた共重合体エマルジョンA～F、I～Nを用いて以下の配合処方床用光沢組成物を調製した。

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 共重合体エマルジョン（固形分20%に調整） | 80部  |
| アルカリ可溶性樹脂*①           | 5部   |
| ワックスエマルジョン*②          | 15部  |
| フッ素系界面活性剤*③（固形分1%に調整） | 2部   |
| カルピトール（固形分30%に調整）     | 4部   |
| 帯電防止剤*④               | 0.5部 |
| 水*⑤                   | 変量   |

注\*① デュレツ19788（住友デュレツ社製）

\*② ハイテックE-4BWAX（東邦化学社製）

\*③ FC-129（住友スリーエム社製）

\*④ エマルゲン404（花王アトラス社製）

\*⑤ 固形分18%調整に必要な量

## 〔床用光沢組成物の評価方法〕

床用光沢組成物の性質を次の方法により測定した。床材は塩ビ系ホモジニアスタイルである。

## ☆ 光沢

床用光沢組成物を 3 回塗工し 60℃鏡面反射光沢を光沢度計にて測定

## ☆ 重ね塗り性

30 分間隔で重ね塗りを行なった時の表面状態を評価する。

- ◎ 完全に塗膜しているもの
- 非塗膜部分が 20% 以下のもの
- × まったく塗膜していないもの

## ☆ 密着性

床用光沢組成物を塗布し、1 日後セロテープをその上に張りつけ、塗面に対して 90°の角度で引きはがし、タイルと塗膜の密着状態を判定する。

- ◎ 完全に密着しているもの
- ハクリ部分が 20% 以下のもの
- × ほとんどハクリされたもの

## ☆ 除去性

## ☆ 耐ほこり性

25 × 35 × 15 cm の箱の中に、カーボン約 20g とスポンジ片及びタイルを入れ約 1 分間振とうし、カーボンの付着程度により判定する。

- ◎ ほとんど付着しない
- わずかに付着する
- × 全面に付着する

実施例 1～7 及び比較例 1～10 を評価した結果を第 2 表に示す。

実施例 1～7 は、本発明で使用する単量体組成を本発明の範囲内で変えたものであり、得られる共重合体エマルジョン中のエチレン系不飽和カルボン酸及び(メタ)アクリルアミドの比率、合計量、 $T_g$ 、粒子径はすべて本発明の範囲内にあるものであり、この共重合体エマルジョンを床用光沢組成物に使用した。実施例 1～2 は、エチレン系不飽和カルボン酸及び(メタ)アクリルアミド、

日本フローアポリッシュ工業会規格の標準剝離液に 20 分間浸漬した後の剝離状態を判定する。

- ◎ 完全に剝離したもの
- 50% 以上剝離したもの
- × ほとんど剝離していないもの

## ☆ 耐水性

日本フローアポリッシュ工業規格の方法で判定する。

- ◎ 全く白化しないもの
- 全体的に見て白化しているもの
- × 著しく白化したもの

## ☆ 耐久性

床用光沢組成物を塗布した白色タイルを 1 日常温で乾燥後シューズマシンによりテスト後、靴のカカト片にて付着する汚れ、キズのつき方から判定する。

- ◎ ほとんど靴のカカトの黒い汚れがつかない
- わずかに靴のカカトの黒い汚れがつく
- × 全面に靴のカカトの黒い汚れがつく

の種類を変えたものであり MAA / MAM, AA / AAM どちらの組合わせとも表 2 から判るように全物性においてバランスのとれた優れた物性を示す。実施例 3～4 は、 $T_g$  を高  $T_g$  と低  $T_g$  に分けたケースであり、 $T_g$  60℃は、耐久性が非常に良く、 $T_g$  10℃は密着性が非常に良く、他物性においてもバランスのとれた特徴を示す。実施例 5～6 は、エチレン系不飽和カルボン酸及び(メタ)アクリルアミドの比率を変えたものであり、両ケースともに、全物性においてバランスのとれた優れた物性を示す。実施例 7 は、実施例 1 の共重合体エマルジョンを使用し、ビニルアスベストタイルにて評価したもので、実施例 1 に比較し、耐水性、塗工適性が若干劣るものの、他物性はほぼ同様の物性を示す。

これに対して比較例 1～10 は本発明の範囲外の共重合体エマルジョンを、床用光沢組成物に使用した場合である。

比較例 1～2 は、 $T_g$  が本発明の範囲外としたものであり表 2 から判るように、耐久性、密着性、

耐ほこり性が悪く他物性も低いレベルを示す。比較例3～4は、エチレン系不飽和カルボン酸と(メタ)アクリルアミドの合計量及び比率を本発明の範囲外とした共重合体エマルジョンを使用した例であり、耐久性、密着性、除去性、耐水性が悪く他物性も低いレベルを示す。比較例5は、本発明の(メタ)アクリルアミドを使用しなかった例であり耐久性が劣る。比較例6は(メタ)アクリルアミドの代りに架橋性モノマーを導入した例であり、耐久性、密着性、除去性が劣る。比較例7は(メタ)アクリルアミドに代えてN-メチロールアクリルアミドを使用した共重合体エマルジョンの例であり、耐久性、密着性、除去性が劣る。比較例8, 9は重量平均分子量を本発明の範囲外とした例であり、比較例8では耐久性が劣り、比較例9では、耐久性、密着性、耐水性が劣る。比較例10は平均粒子径を本発明の範囲外とした例であり、耐久性、密着性、耐水性、光沢性が劣る。

# 1 [発明の効果]

本発明の共重合体エマルジョンを含有してなる

床用光沢組成物は、従来のものと比較し、密着性、耐久性、耐ほこり性に優れており、さらに適度の光沢を有し、塩ビ系ホモジニアスタイル用及びドライケアシステム用として、バランスのとれたレベルの高い床用光沢組成物である。

表 1

| 共重合体エマルジョン名 | 構成する単量体成分の組成                         | T <sub>g</sub> (℃) | 平均粒子径(μ) | 重量平均分子量 | エチレン系不飽和カルボン酸/(メタ)アクリルアミド |       |
|-------------|--------------------------------------|--------------------|----------|---------|---------------------------|-------|
|             |                                      |                    |          |         | 重量比率                      | 重量合計量 |
| 例           | A BA/MMA/MAA/MAM = 30/60/7/3         | 30                 | 0.10     | 170,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | B 2EHA/ST/AA/AAM = 25/65/7/3         | 30                 | 0.12     | 150,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | C BA/ST/MAA/MAM = 15/75/7/3          | 60                 | 0.11     | 210,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | D 2EHA/MMA/MAA/MAM = 30/60/7/3       | 20                 | 0.13     | 160,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | E BA/ST/MAA/MAM = 29/61/5/5          | 30                 | 0.11     | 200,000 | 0.5/0.5                   | 20    |
|             | F 2EHA/ST/MAA/MAM = 25/65/3/7        | 30                 | 0.12     | 200,000 | 0.3/0.7                   | 10    |
|             | イ BA/ST/MMA/MAA/MAM = 5/75/10/7/3    | 85                 | 0.13     | 170,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | ロ 2EHA/ST/MMA/MAA/MAM = 40/40/10/7/3 | -10                | 0.11     | 120,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | ハ BA/MMA/MAA/MAM = 23/47/20/10       | 30                 | 0.10     | 170,000 | 0.65/0.34                 | 30    |
|             | ニ 2EHA/MMA/MAA/MAM = 70/28.5/1/0.5   | 30                 | 0.12     | 120,000 | 0.66/0.34                 | 1.5   |
|             | ホ BA/ST/MAA/なし = 29/61/10/0          | 30                 | 0.11     | 140,000 | 1.0/0                     | 10    |
|             | ヘ BA/ST/MAA/ジアルフタレート = 28/59/10/3    | 30                 | 0.11     | 140,000 | 1.0/0                     | 10    |
|             | ト BA/MMA/MAA/N-MAM = 30/60/7/3       | 30                 | 0.11     | 140,000 | 0.7/0.3                   | 7     |
|             | チ BA/MMA/MAA/MAM = 30/60/7/3         | 30                 | 0.1      | 50,000  | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | リ                                    | 30                 | 0.1      | 400,000 | 0.7/0.3                   | 10    |
|             | ヌ                                    | 30                 | 0.35     | 200,000 | 0.7/0.3                   | 10    |

(N-MAM)

BA: ブチルアクリレート、MMA: メチルメタアクリレート、MAA: メタクリル酸、AA: アクリル酸、2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、

ST: ステレン、N-MAM: N-メチロールアクリルアミド、MAM: メタクリルアミド、AAM: アクリルアミド、

ジアルフタレート: 架橋性モノマー

表 2

|       |    | 共重合体名 | 耐 久 性 | 密 着 性 | 除 去 性 | 耐 水 性 | 耐 汚 染 性 | 光 沢 | 施工適性 |
|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-----|------|
| 実 施 例 | 1  | A     | ○     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎       | 60  | ◎    |
|       | 2  | B     | ○     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎       | 58  | ◎    |
|       | 3  | C     | ◎     | ○     | ◎     | ◎     | ◎       | 60  | ◎    |
|       | 4  | D     | ○     | ◎     | ◎     | ◎     | ○       | 62  | ◎    |
|       | 5  | E     | ◎     | ◎     | ◎     | ○     | ◎       | 60  | ○    |
|       | 6  | F     | ◎     | ○     | ◎     | ◎     | ◎       | 58  | ◎    |
|       | 7  | ④     | ○     | ◎     | ◎     | ○     | ◎       | 54  | ○    |
| 比 較 例 | 1  | イ     | ○     | ×     | ○     | ○     | ○       | 55  | ○    |
|       | 2  | ロ     | ×     | ○     | ○     | ○     | ×       | 62  | ○    |
|       | 3  | ハ     | ○     | ○     | ○     | ×     | ○       | 59  | ○    |
|       | 4  | ニ     | ×     | ×     | ×     | ○     | ○       | 58  | ○    |
|       | 5  | ホ     | ×     | ○     | ○     | ○     | ○       | 58  | ○    |
|       | 6  | ヘ     | ×     | ×     | ×     | ○     | ○       | 58  | ○    |
|       | 7  | ト     | ×     | ×     | ×     | ○     | ○       | 57  | ○    |
|       | 8  | チ     | ×     | ○     | ○     | ○     | ○       | 60  | ○    |
|       | 9  | リ     | ×     | ×     | ○     | ×     | ○       | 52  | ○    |
|       | 10 | ヌ     | ×     | ×     | ○     | ×     | ○       | 42  | ○    |